



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 198 29 592 C 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
B 01 D 61/58
C 01 B 7/07
C 23 G 1/36

⑳ Aktenzeichen: 198 29 592.8-41
㉑ Anmeldetag: 2. 7. 98
㉒ Offenlegungstag: –
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 9. 12. 99

DE 198 29 592 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

<p>⑦③ Patentinhaber: Umweltanalytisches Zentrum Gröditz GmbH, 01609 Gröditz, DE; Eisenmann Maschinenbau KG (Komplementär: Eisenmann-Stiftung), 71032 Böblingen, DE</p> <p>⑦④ Vertreter: Hofmann, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 01067 Dresden</p>	<p>⑦② Erfinder: Sommer, Jan, 01665 Kleinzadel, DE; Triebert, Jürgen, Dr.rer.nat., 01558 Großenhain, DE; Salomon, Dietmar, Dr.oec., 94253 Bischofsmais, DE; Seyrich, Andreas, 90431 Nürnberg, DE; Rebstock, Oliver, 74523 Schwäbisch Hall, DE</p> <p>⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:</p> <table><tr><td>DE</td><td>27 10 328 C2</td></tr><tr><td>DE</td><td>195 34 545 A1</td></tr><tr><td>DE</td><td>44 35 232 A1</td></tr><tr><td>DE</td><td>41 41 255 A1</td></tr><tr><td>DE</td><td>41 31 793 A1</td></tr><tr><td>DE</td><td>39 43 142 A1</td></tr><tr><td>DE</td><td>39 37 833 A1</td></tr><tr><td>DE</td><td>42 18 554</td></tr><tr><td>DE</td><td>35 11 479</td></tr><tr><td>US</td><td>47 41 831</td></tr><tr><td>WO</td><td>93 00 626</td></tr></table>	DE	27 10 328 C2	DE	195 34 545 A1	DE	44 35 232 A1	DE	41 41 255 A1	DE	41 31 793 A1	DE	39 43 142 A1	DE	39 37 833 A1	DE	42 18 554	DE	35 11 479	US	47 41 831	WO	93 00 626
DE	27 10 328 C2																						
DE	195 34 545 A1																						
DE	44 35 232 A1																						
DE	41 41 255 A1																						
DE	41 31 793 A1																						
DE	39 43 142 A1																						
DE	39 37 833 A1																						
DE	42 18 554																						
DE	35 11 479																						
US	47 41 831																						
WO	93 00 626																						

⑤④ **Verfahren zur Aufbereitung metallhaltiger Mineralsäuren**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur abfallarmen Aufarbeitung metallhaltiger Mineralsäuren, insbesondere verbrauchter Beizsäuren aus Feuerverzinkungsanlagen. Aufgabe der Erfindung ist es, metallhaltige Mineralsäuren, insbesondere verbrauchte Beizsäuren, ökonomisch, nahezu vollständig und mit geringem Chemikalieneinsatz aufzuarbeiten. Die abgetrennte und aufkonzentrierte freie Säure soll erneut im Produktionsprozeß eingesetzt und die Metallsalze sollen mit Ausnahme eines geringen Anteils einer Verwertung zugeführt werden können. Erfindungsgemäß wird die metallhaltige Mineralsäure zur Abscheidung der nicht gelösten, festen Bestandteile über eine Querstrom-Mikro- oder Ultrafiltration gereinigt und anschließend zur Trennung der freien Säure von den gelösten Metallsalzen nanofiltriert. Die metallarme, gereinigte freie Säure kann mittels Umkehrosmose auf den notwendigen Säuregehalt aufkonzentriert werden.

DE 198 29 592 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur abfallarmen Aufarbeitung metallhaltiger Mineralsäuren, insbesondere verbrauchter Beizsäuren aus Feuerverzinkungsanlagen, durch eine Kombination verschiedener, druckgeführter Membrantrenntechniken in Verbindung mit chemischer Oxidation unter Verwendung von H_2O_2 und anschließender fraktionierter Fällung der Metallhydroxide.

Metallhaltige Mineralsäuren fallen bei einer Vielzahl von chemisch-physikalischen Prozessen an und werden entweder zur Abtrennung von Wertmetallen weiterverarbeitet oder als Abfall einer Entsorgung zugeführt. Beispiele für solche metallhaltigen sauren Lösungen sind verbrauchte Beizsäuren aus Feuerverzinkereien, Beizlösungen, Polierbäder sowie Prozeß- und Spülwässer aus materialab- und materialauftragenden Verfahren (Galvano- und Oberflächentechnik), Säuren nach Auflösung von Erzen oder Herauslösen von Metallen aus diesen.

Die abfallarme und ökonomisch vertretbare Aufarbeitung vor allem der Säuren und Abwässer aus Ätz- und Beizprozessen ist bisher nicht zufriedenstellend gelöst.

So werden die jährlich allein in deutschen Verzinkereien anfallenden mehreren 100.000 t Abfallbeizsäure, hauptsächlich HCl mit bis zu 200 g/l Fe und Zn , derzeit nahezu ausnahmslos durch Neutralisationsfällung entsorgt. Der entstehende Neutralisationsschlamm ist stofflich nur begrenzt verwertbar und muß in der Regel deponiert werden.

Verschiedene neue Konzepte versuchen, das Abfallaufkommen aus diesen Bereichen zu vermindern. Sie basieren auf einer Abtrennung der freien Säure aus der Altbeize und Rückführung in den Beizprozeß und/oder auf einer Metallabscheidung. Für die Metallsalze wird im weiteren eine Verwertung angestrebt.

Die den derzeitigen Stand der Technik verkörpernden Verfahren setzen obige Zielstellungen jedoch nur sehr unvollständig und mit immensem Aufwand an Chemikalien, Energie und Anlagentechnik um.

So können erschöpfte HCl -Beizen beispielsweise durch thermische Verfahren wie den Sprühröstprouz (DE 195 34 545 A1) regeneriert werden. Der anlagentechnische und energetische Aufwand ist jedoch sehr hoch, außerdem sind nur zinkarme Beizen verarbeitbar, die z. B. in Feuerverzinkereien kaum anfallen.

Eine destillative Abtrennung und Rückführung freier Säure, wie sie z. B. in DE 39 37 833 A1 und DE 41 41 255 A1 vorgeschlagen wird, ist für die meisten oben genannten Anwendungsgebiete allein schon vom energetischen Standpunkt aus unökonomisch.

Verschiedenste Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Metallen aus obigen Lösungen z. B. mittels Elektrolyse/Ektrodialyse (DE 41 31 793 A1, WO 93/0626, EP 0463 671 A1, DE 44 35 232 A1, DE 39 43 142 A1) erlauben lediglich zur Gewinnung von Wertmetallen eine wirtschaftliche Nutzung im technischen Maßstab.

Andere Methoden wie die extraktive Abtrennung der Metallsalze aus Lösungen mittels organischer Lösungsmittel (DE 27 10 328 C2) oder die Bildung von Metallkomplexen durch Zusatz von Chelatbildnern und anschließende Ultrafiltration (US 4,741,831) benötigen große Chemikalienmengen, deren Einsatz einerseits sehr kostenintensiv ist und die andererseits nicht vollständig zurückgewonnen werden können, also zusätzliche Abfallprodukte bilden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit einem grundsätzlich anderen technologischen Lösungsansatz diese metallhaltigen Mineralsäuren, insbesondere verbrauchte Beizsäuren, ökonomisch, nahezu vollständig und mit geringem Chemikalieneinsatz aufzuarbeiten. Die abgetrennte und ggf. aufkonzentrierte freie Säure soll erneut im Produktionsprozeß eingesetzt und die Metallsalze sollen mit Ausnahme eines geringen Anteils einer Verwertung zugeführt werden können.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch den Patentanspruch 1 gelöst. In den Unteransprüchen wird die Kombination verschiedener Membrantrenntechniken, Oxidation des im Nanofiltrationskonzentrat angereicherten Fe^{2+} zu Fe^{3+} mittels H_2O_2 und anschließende fraktionierte Metallhydroxidfällung beschrieben.

Im ersten Verfahrensschritt wird die metallhaltige Mineralsäure nach Absetzen der Sedimente in eine Querstrom-Mikro- oder Ultrafiltrationsanlage mit automatischer Rückspüleinrichtung überführt und dort von ungelösten, festen Verunreinigungen – bei Beizsäuren aus Feuerverzinkungsanlagen in der Regel ca. 0,05–0,2 Gew.-% – befreit. Zur Abtrennung der freien Säure und Aufkonzentrierung der gelösten Metallsalze wird die verbrauchte Beize, welche ca. 40–100 g/l Fe^{2+}/Fe^{3+} , 5–150 g/l Zn^{2+} und in Summe ca. 1 g/l andere Metalle gelöst enthält, anschließend einer Nanofiltrationsanlage zugeführt.

Die als Permeat erhaltene, metallarme Säure kann im Folgenden mittels Umkehrosiose auf den für den jeweiligen Wiederverwendungszweck erforderlichen Säuregehalt aufkonzentriert werden.

Das Verfahren ist weiterhin dadurch charakterisiert, daß das Metallkonzentrat der Nanofiltration in einen Chargenbehälter überführt und die darin enthaltenen Fe^{2+} -Ionen durch Zusatz von H_2O_2 zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert werden.

Anschließend erfolgt im selben Behälter durch Zugabe von KOH , $NaOH$ oder $Ca(OH)_2$ und eventuell von Puffersubstanzen die quantitative Ausfällung des gelösten Eisens als $Fe(OH)_3$ bei einem pH-Wert von 3–6. Dieses wird nachfolgend über eine weitere Mikrofiltrationsanlage und/oder Filterpresse abgetrennt und entwässert. Alle anderen Metalle verbleiben in Lösung. Entsprechend der zur späteren Verwertung nötigen Reinheit des $Zn(OH)_2$ kann im Anschluß durch Zugabe von KOH , $NaOH$ oder $Ca(OH)_2$ einerseits ein pH-Wert von 7–12 eingestellt und das $Zn(OH)_2$ im Gemisch mit den restlichen Metallhydroxiden ausgefällt und abfiltriert werden. Andererseits ist es möglich, durch Einstellung eines pH-Bereiches von 12–14 die Hydroxide des Zn , Pb , Cr und teilweise auch Cu als Hydroxokomplexe wieder in Lösung zu bringen und die anderen, im Laugenüberschuß schwerlöslichen Hydroxide abzutrennen. Durch anschließende H_2O_2 -Zugabe zum stark basischen Filtrat wird das Blei als PbO_2 ausgefällt und das Chrom zu löslichem Chromat oxidiert. Nach Abfiltration des PbO_2 wird im Filtrat durch Zugabe von saurem Umkehrosiose- bzw. Nanofiltrat der pH-Wert auf 7–12 abgesenkt und damit das $Zn(OH)_2$ in hoher Reinheit quantitativ ausgefällt.

Die Abtrennung und Entwässerung des $Zn(OH)_2$ geschieht wiederum mittels Mikrofiltration und/oder Filterpresse. Das im Filtrat gelöste Chromat wird anschließend geeignet entfernt.

Als Produkte dieses Verfahrens erhält man:

1. Eine aufbereitete, metallarme und konzentrierte Säure, die z. B. als Beizsäure wieder in den Produktionsprozeß

zurückgeführt wird

2. Eisen-III-Hydroxid

3.a Zink-II-Hydroxid, verunreinigt mit weiteren Metallhydroxiden bzw.

3.b Zink-II-Hydroxid hoher Reinheit, PbO_2 , Gemisch verschiedener Metallhydroxide.

5

Als Abfälle entstehen bei diesem Verfahren:

1. Wenige Prozent Schlamm, angereichert mit einem Gemisch verschiedener Metallsalze, entweder zur weiteren Verwertung oder Deponierung

2. Salzhaltiges Wasser zur Einleitung in Vorfluter.

10

Vorteile dieses Verfahrens sind:

– wesentlich geringerer Chemikalieneinsatz als bei bekannten Verfahren durch Anwendung physikalischer Membrantrennverfahren

15

– wesentlich geringeres Abfallaufkommen als bei bekannten Verfahren

– Rückgewinnung von über 90% der eingesetzten metallhaltigen Mineralsäuren sowie Inhaltsstoffe in einer zur Wiederverwertung genügenden Reinheit

– Verfahren ist ökonomischer als andere Aufarbeitungstechniken, da die zurückgewonnene, metallarme Säure sowie die Metallsalze verkauft oder wiedereingesetzt werden können und nur zu einem geringen Teil Abfälle zur Deponierung anfallen.

20

Nachfolgend wird die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel zur Aufarbeitung verbrauchter HCl-Beize aus Feuer-
verzinkereien näher erläutert.

Die nach Inhaltsstoffen und Metallgehalt sortenrein gelagerten, verbrauchten Mineralsäuren **1** werden nach Absetzen der Sedimente aus Vorlagebehältern **2–4** in eine Querstrom-Mikro- oder Ultrafiltrationsanlage **5** mit automatischer Rückspüleinrichtung überführt und dort von ungelösten, festen Verunreinigungen – bei Beizsäuren aus Feuerverzinkungsanlagen in der Regel ca. 0,05–0,2 Gew.-% - befreit.

25

Bei Versuchen zur Mikrofiltration von 3000 l Beizsäure mit überdurchschnittlich hohem Anteil an ungelösten Substanzen (Sedimente, Schwebstoffe etc.) konnten bei Feststoffgehalten des Konzentrates **6** zwischen 10 und 100 g/l stabile Filtratleistungen von 100–70 l/h je m^2 Filterfläche erzielt werden. Dazu wurde die Membran im Abstand von 5 Minuten für jeweils 2 Sekunden mit Gegendruck automatisch rückgespült.

30

Das feststofffreie Permeat **7** wird in einen Arbeitsbehälter mit Niveaugeber gepumpt, welcher als Vorlage für die Nanofiltration **8** dient. Das Konzentrat **6** im Vorlagebehälter der Mikrofiltration wird bei Überschreitung eines maximalen Feststoffgehaltes kontinuierlich oder diskontinuierlich abgezogen und über eine Filterpresse **14** entwässert. Das hierbei erhaltene Filtrat **16** wird wieder in die Vorlagebehälter **2–4** gepumpt, der saure Restschlamm **17** diskontinuierlich einem Chargenbehälter **19** zugeführt, in welchem er anschließend neutralisiert wird. Nach erfolgter Entwässerung und Trocknung des neutralisierten Schlammkonzentrates **22** gelangt der Filterkuchen **15** zur Verwertung bzw. Deponierung.

35

Zur Abtrennung der freien Säure und Aufkonzentrierung der gelösten Metallsalze wird das Mikrofiltrationspermeat **7**, welches ca. 50–100 g/l $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, 5–150 g/l Zn^{2+} und in Summe ca. 1 g/l andere Metalle gelöst enthält, nanofiltriert. Da im Falle solch hoher Salzkonzentrationen beträchtliche osmotische Drücke überwunden werden müssen, arbeitet die Nanofiltrationsanlage **8** in der Regel im Druckbereich bis 200 bar. Dies erfordert hochgradig korrosions- und druckbeständige Spezialpumpen, Membranen und Werkstoffe.

40

Bei der Nanofiltration von ca. 100 l einer zuvor mikrofiltrierten HCl-Beize untenstehender Zusammensetzung stellte sich pro m^2 Filterfläche ein Filtratfluß von 10–15 l/h ein. Die erhaltenen Metallkonzentrationen im Permeat und die prozentual erreichte Metallabreicherung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

45

50

55

60

65

Tabelle 1:

Erzielte Metallabreicherung bei Nanofiltration von HCl-Beizsäure

Metall	Dimension	HCl-Beize	Permeat	Abreicherung
Fe (ges.)	g/l	54,4	2,37	95,6 %
Zn	g/l	151	59,2	60,8 %
Mn	mg/l	378	24,1	93,6 %
Pb	mg/l	169	104	38,5 %
Cu	mg/l	35,1	20,0	43,0 %
Ni	mg/l	30,4	1,84	93,9 %
Cr	mg/l	24,8	0,48	98,1 %
Cd	mg/l	2,45	0,32	86,9 %

Das metallarme Nanofiltrationspermeat **10** wird zur Aufkonzentrierung auf den für den Produktionsprozeß notwendigen Säuregehalt einer Umkehrosmoseanlage **11** zugeführt. Als Permeat **13** entsteht hierbei entsalztes Wasser, das zur Erhöhung der Säureausbeute dem Konzentrat der Nanofiltration (saure Salzlösung) zugeführt wird. Als Konzentrat **12** erhält man eine metallarme, konzentrierte Salzsäure, welche nach entsprechender Lagerung **37** wieder in den Produktionsprozeß zurückgeführt oder verkauft werden kann.

Das Konzentrat **9** im Vorlagebehälter der Nanofiltration wird bei Überschreitung bestimmter maximaler Metallsalzkonzentrationen, z. B. der Löslichkeitsgrenze, gegebenenfalls nach Abtrennung auskristallisierter Metallsalze kontinuierlich oder diskontinuierlich in eine Lagerstation **18** abgezogen und in Arbeitsbehältern gemäß seinem Gehalt an Metallen und anderen Inhaltsstoffen möglichst sortenrein gelagert. Aus diesen werden die Metallsalzkonzentrate diskontinuierlich in eine mit Rührwerk und Wärmetauscher ausgestattete, temperaturbeständige Chargenanlage **19** gepumpt und dort weiterbehandelt.

Durch Zugabe von KOH, NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ **20** wird ein pH-Wert von 2–6 eingestellt. Durch kontinuierlichen Zusatz jeweils kleiner Mengen H_2O_2 **21** zur HCl-Beize werden die darin zu ca. 80–90% in der zweiwertigen Form vorliegenden Eisenionen unter definierten Bedingungen quantitativ zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert, wobei das H_2O_2 lediglich zu Wasser und Sauerstoff reagiert. Um dabei die Bildung von Chlorgas zu vermeiden oder zu minimieren, sollte diese Oxidation nicht bei einem pH-Wert < 2 erfolgen.

Untersuchungen ergaben, daß hohe Zinkgehalte in den Beizen die H_2O_2 -Ausbeute bei dieser Reaktion wesentlich vermindern. Durch geeignetes Vermischen von sortenrein gelagerten Nanofiltrationskonzentraten **18** hoher und niedriger Zinkkonzentration sollte die zu behandelnde Charge vor der Oxidation so eingestellt werden, daß ihr Zinkanteil nicht mehr als 30–40% des Eisen-II-gehaltes beträgt. Bei Versuchen zur Oxidation verschiedener HCl-Beizsäuren mit Gehalten von 40–60 g/l Fe^{2+} und 3–10 g/l Zn^{2+} wurden pro kg Fe^{2+} zwischen 1,1 und 2,0 kg 50%-iges H_2O_2 verbraucht. Bezogen auf die Reaktion Fe^{2+} zu Fe^{3+} entspricht dies einer erzielten H_2O_2 -Ausbeute von ca. 30–54%.

In Tabelle 2 sind anhand einiger Beispiele die erzielten Ergebnisse für die Oxidation von Fe^{2+} mittels H_2O_2 in verschiedenen HCl-Beizsäuren zusammengefaßt.

Tabelle 2:

Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} mittels H_2O_2 in verbrauchten HCl-Beizen aus verschiedenen Feuerverzinkereien

Beizsäure + H_2O_2 -Zusatz (H_2O_2 techn., 50 %-ig)	Fe^{2+} -Kon- zentration [g/l] *)	Fe^{3+} -Kon- zentration [g/l] *)	Fe^{2+} - Umsatz [%]
HCl-Beize 1: 9,5 g/l Zn	40,8	7,0	/
Beize 1 + 2,5 Vol.-% H_2O_2	19,5	23,4	52,2
Beize 1 + 5,0 Vol.-% H_2O_2	1,51	42,0	96,3
Beize 1 + 7,5 Vol.-% H_2O_2	0,07	40,9	99,8
HCl-Beize 2: 2,8 g/l Zn	53,1	11,5	/
Beize 2 + 5 Vol.-% H_2O_2	2,59	61,4	95,1
Beize 2 + 10 Vol.-% H_2O_2	0,75	55,2	98,6
Beize 2 + 15 Vol.-% H_2O_2	0,14	53,7	99,7
HCl-Beize 3: 105 g/l Zn	34,6	4,2	/
Beize 3 + 3,5 Vol.-% H_2O_2	26,4	5,2	23,7
Beize 3 + 6,0 Vol.-% H_2O_2	21,9	5,8	36,7
Beize 3 + 12,5 Vol.-% H_2O_2	11,5	7,2	66,8

*) während und nach der Oxidation ausfallendes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ beeinflusst die Gesamteisenbilanz

Nach Abschluß der Reaktion erfolgt im selben Behälter eine teilweise Neutralisierung des sauren Salzkonzentrates, indem durch Zugabe von KOH, NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und eventuell von Puffersubstanzen ein pH-Wert von 3–6 eingestellt wird. Wie in Versuchen mit verschiedenen Beizsäuren nachgewiesen wurde, kommt es dabei zur quantitativen Ausfällung des gelösten Eisens als $\text{Fe}(\text{OH})_3$, welches anschließend, gegebenenfalls nach Zugabe von Flockungshilfsmitteln, über eine weitere Mikrofiltrationsanlage und/oder Filterpresse 26 abgetrennt und entwässert wird. Alle anderen Metalle verbleiben in Lösung und werden im Permeat 23 und Filtrat 28 einem weiteren Arbeitsbehälter 25 zugeführt, der als Zwischenspeicher dient. Aus diesem wird die zinkreiche und nahezu eisenfreie Metallsalzlösung diskontinuierlich in den Chargenbehälter 19 gepumpt. Entsprechend der zur späteren Verwertung nötigen Reinheit des $\text{Zn}(\text{OH})_2$ kann im Anschluß durch Zugabe von KOH, NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20 einerseits ein pH-Wert von 7–12 eingestellt und das $\text{Zn}(\text{OH})_2$ im Gemisch mit den restlichen Metallhydroxiden ausgefällt und ebenfalls über die Mikrofiltrationsanlage und/oder Filterpresse 26 abfiltriert werden. Andererseits ist es möglich, durch Einstellung eines pH-Bereiches von 12–14 die Hydroxide des Zn, Pb, Cr und teilweise auch Cu als Hydroxokomplexe wieder in Lösung zu bringen und die anderen, im Laugenüberschuß schwerlöslichen Hydroxide abzufiltrieren. Durch anschließende H_2O_2 -Zugabe 21 zum stark basischen Filtrat wird das Blei als PbO_2 ausgefällt und das Chrom zu löslichem Chromat oxidiert. Nach Abfiltration des PbO_2 wird im Filtrat durch Zugabe von saurem Umkehrosiose- 13 bzw. Nanofiltrationspermeat 10 der pH-Wert auf 7–12 abgesenkt und damit das $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in hoher Reinheit quantitativ ausgefällt. Die Abtrennung und Entwässerung des $\text{Zn}(\text{OH})_2$ geschieht wiederum mittels Mikrofiltration und/oder Filterpresse 26. Das basische und nahezu metallfreie Mikrofiltrationspermeat 30 bzw. Filtrat der Kammerfilterpresse 31 wird entweder einer Neutralisationsanlage 32 zugeführt und dort durch Zugabe von saurem Umkehrosiose- 13 bzw. Nanofiltrationspermeat 10 und gegebenenfalls von KOH, NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 33 neutralisiert, oder zur Neutralisation des sauren Restschlammes 17 diskontinuierlich in den Chargenbehälter 19 überführt.

Erfolgt die Abtrennung der Metalle über Hydroxokomplexe, muß anschließend in der Neutralisationsanlage 32 das im Filtrat gelöste Chromat geeignet entfernt werden. Bevor das salzhaltige, neutralisierte Abwasser 36 die Anlage verläßt, durchläuft es abschließend eine Sicherheitsfiltration 35.

Bezugszeichenliste

- 1 Anlieferung Altbeize
2 Vorlagebehälter für Eisensäure

- 3 Vorlagebehälter für Zinksäure
- 4 Vorlagebehälter für Mischsäure
- 5 Mikrofiltrationsanlage mit Arbeits- und Spülbehälter
- 6 Saures Feststoff-Konzentrat
- 5 7 Mikrofiltrationspermeat
- 8 Nanofiltrationsanlage mit Arbeits- und Spülbehälter
- 9 Saures Metall-Konzentrat
- 10 10 Nanofiltrationspermeat
- 11 Umkehrosmoseanlage mit Arbeitsbehälter
- 12 Metallarmes Säure-Konzentrat
- 13 Umkehrosmosepermeat
- 14 Filterpresse
- 15 15 Neutralisierter Filterkuchen zur Verwertung/Deponie
- 16 Beizsäurefiltrat
- 17 Saurer Schlamm
- 18 Lagerstation für Metallsalz-Konzentrate (sortenrein)
- 19 Chargenanlage mit Mikrofiltrationsanlage
- 20 20 Natronlauge
- 21 Wasserstoffperoxid
- 22 Neutralisiertes Schlammkonzentrat
- 23 Mikrofiltrationspermeat
- 24 Eisenfreies Mikrofiltrationspermeat pH Wert 3–6
- 25 25 Eisenfreies Mikrofiltrationspermeat pH Wert 3–6
- 26 Filterpresse zur Entwässerung von Hydroxidschlämmen
- 27 Filterkuchen zur stofflichen Verwertung
- 28 Eisenfreies Filtrat pH-Wert 3–6
- 29 Basisches Filtrat pH-Wert 8–14 (metallfrei)
- 30 30 Basisches Permeat pH-Wert 8–14 (metallfrei)
- 31 Basisches Filtrat pH-Wert 8–14 (metallfrei)
- 32 Neutralisation
- 33 Natronlauge
- 34 Wasserstoffperoxid
- 35 35 Sicherheitsfiltration
- 36 Abwasser zur Kanalisation
- 37 Lagerstation für Recycling-Säure
- 38 Säure zur Produktion

Patentansprüche

- 40 1. Verfahren zur Aufbereitung metallhaltiger Mineralsäuren, insbesondere verbrauchter Beizsäuren aus materialauf- und materialabtragenden Verfahren, beispielsweise aus Feuerverzinkereien, **dadurch gekennzeichnet**, daß die metallhaltige Mineralsäure zur Abscheidung der nicht gelösten, festen Bestandteile über eine Querstrom-Mikro- oder Ultrafiltration gereinigt und anschließend zur Trennung der freien Säure von den gelösten Metallsalzen nanofiltriert wird.
- 45 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die metallarme, gereinigte freie Säure mittels Umkehrosmose auf einen notwendigen Säuregehalt aufkonzentriert wird.
- 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle aus dem Konzentrat der Nanofiltration abgetrennt werden.
- 50 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat der Nanofiltration in einen Chargenbehälter überführt und die darin enthaltenen Fe^{2+} -Ionen zu Fe^{3+} -Ionen durch Zusatz von H_2O_2 oxidiert werden.
- 55 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat der Nanofiltration nach erfolgter Oxidation durch H_2O_2 mit KOH oder NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gegebenenfalls unter Zugabe von Puffersubstanzen und Flockungshilfsmitteln, bis zum Erreichen eines pH-Wertes von maximal 6 neutralisiert wird, anschließend dieses Konzentrat in eine Mikrofiltrations- oder Filtertrennanlage überführt und dort behandelt wird und eine Abtrennung sowie Trocknung des ausgefällten $\text{Fe}(\text{OH})_3$ erfolgt.
- 60 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zum Konzentrat der Nanofiltration nach erfolgter Abtrennung des ausgefällten $\text{Fe}(\text{OH})_3$ eine solche Menge KOH oder NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugegeben wird, daß eine quantitative Ausfällung des Zinks und der restlichen gelösten Metalle als Hydroxidgemisch erfolgt.
- 7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Konzentrat der Nanofiltration nach erfolgter Abtrennung des ausgefällten $\text{Fe}(\text{OH})_3$ eine solche Menge KOH oder NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugegeben wird, daß sich ein pH-Wert von 12–14 einstellt und die Hydroxide des Zn, Pb, Cr und teilweise auch Cu als Hydroxokomplexe wieder gelöst werden, anschließend die restlichen, im Laugenüberschuß schwerlöslichen Metallhydroxide durch Filtration abgetrennt werden, danach zum stark basischen Filtrat H_2O_2 zugegeben wird, das ausgefallene PbO_2 abfiltriert wird, nachfolgend eine Absenkung des pH-Wertes auf 7–12 durch Zugabe von saurem Umkehrosmose- bzw. Nanofiltrat erfolgt und eine quantitative Ausfällung des $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in hoher Reinheit erfolgt, wonach eine Abtrennung und Entwässerung des $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mittels Mikrofiltration und/oder Filterpresse sowie eine anschließende Trocknung erfolgt.
- 65

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Permeat der Umkehrosiose in das Konzentrat der Nanofiltration zur Erhöhung der Säureausbeute bzw. in die stark basischen Filtrate der Metallhydroxidfällung zum Zweck der Neutralisation überführt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

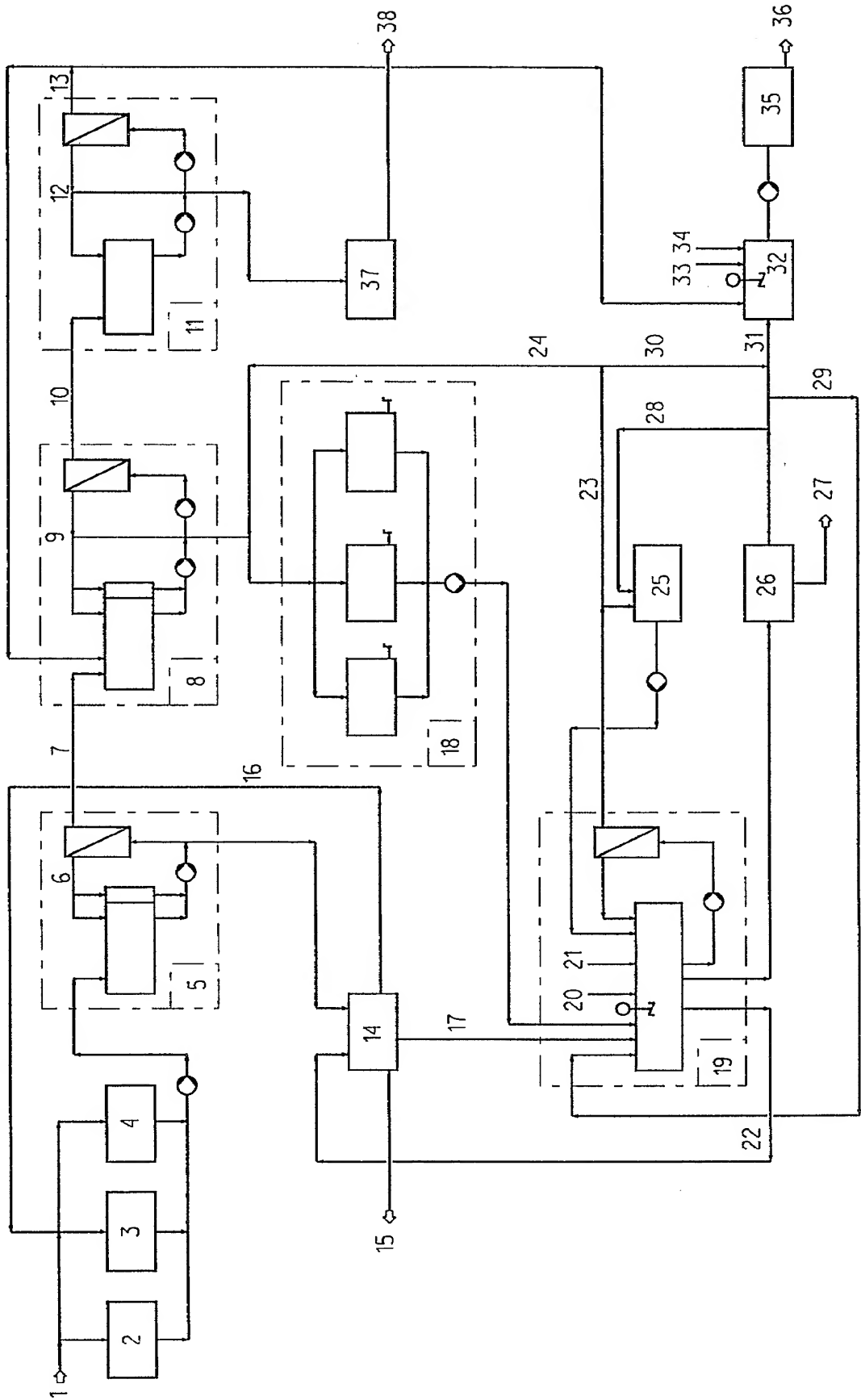
45

50

55

60

65



Mineral acids containing metals from pickling plants are processed and recovered

Publication number: DE19829592

Publication date: 1999-12-09

Inventor: SOMMER JAN (DE); TRIEBERT JUERGEN (DE);
SALOMON DIETMAR (DE); SEYRICH ANDREAS (DE);
REBSTOCK OLIVER (DE)

Applicant: UMWELTANALYTISCHES ZENTRUM GRO (DE);
EISENMANN KG MASCHBAU (DE)

Classification:

- **International:** *B01D61/58; C01B7/07; C23G1/36; B01D61/58;
C01B7/00; C23G1/00; (IPC1-7): B01D61/58; C01B7/07;
C23G1/36*

- **European:** B01D61/58; C01B7/07B; C23G1/36

Application number: DE19981029592 19980702

Priority number(s): DE19981029592 19980702

Also published as:



EP0968756 (A)

EP0968756 (B)

Report a data error here

Abstract of DE19829592

The acids are purified by initial cross-flow, micro or ultra-filtration. The free acids are separated from metal salts by nano-filtration. Reverse osmosis is used to bring the free acid to its required concentration. Nanofiltration is carried out on the concentrate in a feed container and any Fe^{2+} ions are oxidized to Fe^{3+} by H_2O_2 . KOH, NaOH or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is then added as a buffering agent and flocculent to a maximum pH of 6. This concentrate is then subjected to microfiltration to remove precipitated $\text{Fe}(\text{OH})_3$. This also brings about the quantitative precipitation as a hydroxide mixture, of Zn and other remaining dissolved metals.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide